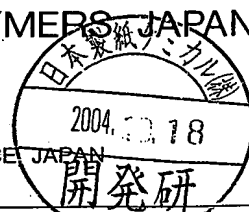


高分子

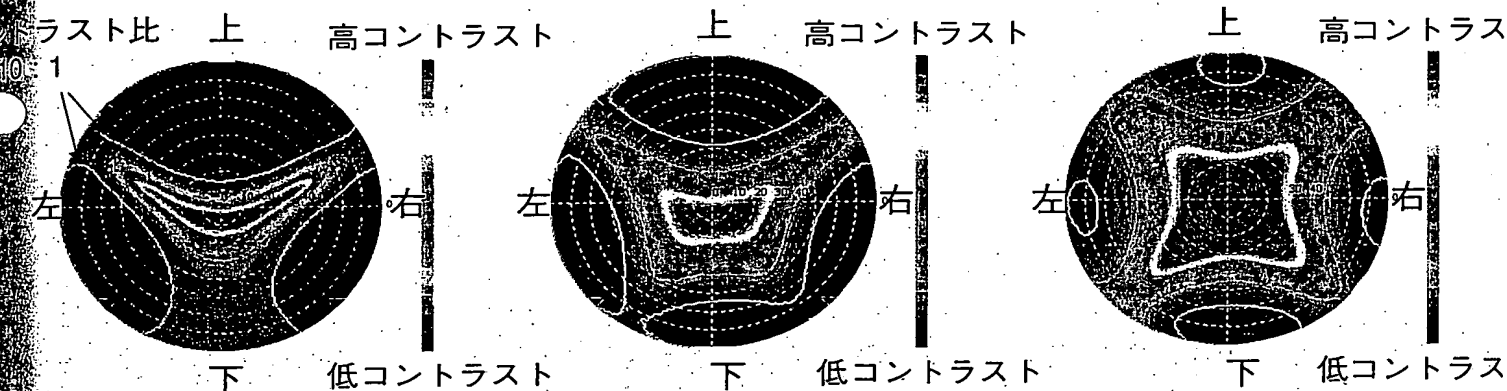
KOBUNSHI
HIGH POLYMERS JAPAN

高分子学会

THE SOCIETY OF
POLYMER SCIENCE JAPAN



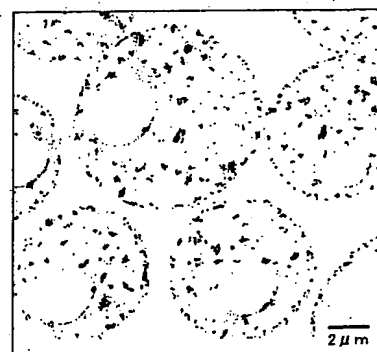
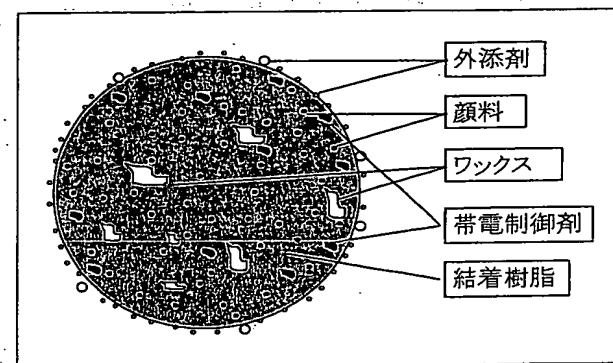
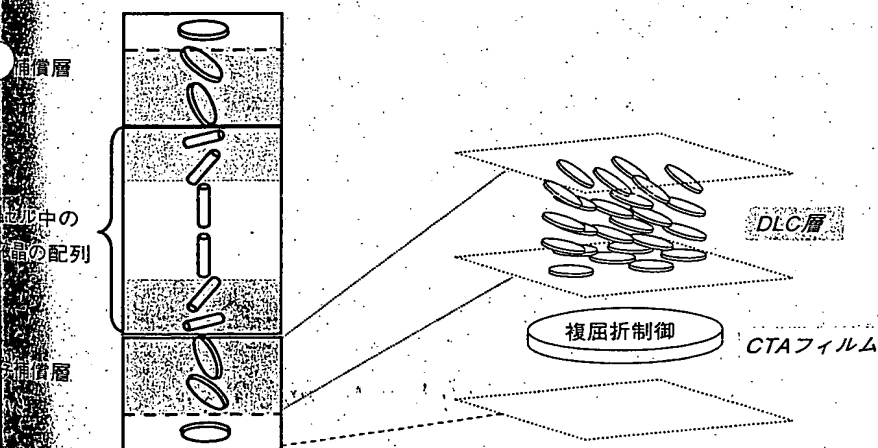
特集 企業からの新技術と製品開発



光学補償フィルム
の無い場合

第1世代WVフィルム
を使用した場合

第2世代WVフィルム
を使用した場合



方式の黒表示を光学補償した模式図

WVフィルムの層構成

10 October

VOL.53/2004

URL: <http://www.spsj.or.jp/>

CONTENTS

特集＝企業からの新技術と製品開発

New Industrial Products and Technologies

最近企業における研究は、ニーズ・市場指向になってきております。しかし、個々の企業が所有する技術、原材料と経営資源のシーズを活かした製品開発研究も忘れてはなりません。本特集号では、企業シーズを活かした研究開発とその製品実用化について紹介します。

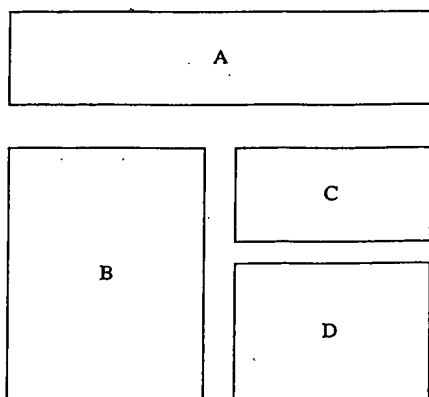
(担当：竹中，岡田，奥山，沼田)

素描

- 789 国力を示す高分子研究 高垣秀次

展望

- 790 極細繊維不織布による高性能白血球除去フィルターの開発 西村隆雄
- 793 気相法炭素繊維ファミリー (VGCFs®) と樹脂複合材の特徴について
..... 長尾勇志
- 796 メタロセン触媒を用いたプロピレンランダム共重合体の開発 金井 玄
- 799 異方導電フィルム 渡辺伊津夫
- 802 TN 方式 LCD の視野角拡大フィルム 伊藤洋士，御林慶司
- 805 重合法トナーの開発と工業化 岸本琢治，長谷川 純
- 808 動的脱架橋／動的架橋によるゴム再生・機能化技術の開発 佐藤紀夫



A 図＝WV フィルムの視野角改良効果
B 図＝WV フィルムの TN 方式への適用
提供＝伊藤洋士，御林慶司（富士写真フイルム（株）フラットパネル
ディスプレイ材料研究所）[本文 802 頁参照]

C 図＝懸濁重合法トナーのモデル構造
D 図＝カプセルトナーの TEM 写真
提供＝岸本琢治，長谷川 純（日本ゼオン（株）高機能材料技術研究所）
[本文 805 頁参照]

表紙デザイン ● 菊池

高分子科学最近の進歩

813 高分子で保護された金属ナノ粒子を用いたコーティング材

岩越あや子, 小林敏勝

グローピングポリマー

819 テーマが変わることの楽しみ

谷本智史

マジカルポリマー

820 超分子ポリマーは生命理解の基盤

—原田 明・大阪大学理学部教授に聞く—

古郡悦子

企業紹介

822 出光興産(株)、呉羽化学工業(株)、ニチバン(株)、日本ユニカー(株)

811 ポリワーズ

824 海外ニュース

825 弔文

追悼 Walter H. Stockmayer 先生

826 掲示板

828 求人求職

会告 ~学会からのお知らせ~

829 Program

848 新入会者紹介

849 定期刊行物内容予告

○第13回ポリマー材料フォーラム参加登録申込受付中

予約登録締切: 10月15日(金)

プログラム, 参加要領詳細は9月号768頁をご覧ください。

学会 HP: <http://www.spsj.or.jp/13pmf> ではプログラム

を見ることができます。

「高分子」編集委員会

6月から編集委員が半数交代いたしました。(*印の方は新任)

委員長

片岡一則 東京大学大学院工学系研究科

副委員長

高田十志和* 東京工業大学大学院理工学研究科

宮本秀俊*

JSR(株)

委員

明石量磁郎* 富士ゼロックス(株)

片寄光雄* 日立化成工業(株)

レジンテクノロジーセンター

岡田圭司 三井化学(株)

マテリアルサイエンス研究所

奥崎秀典* 山梨大学大学院

医学工学研究部

村井伸次 (株)東芝 研究開発センター

国岡正雄 (独)産業技術総合研究所

環境化学技術研究部門

熊井清作 (財)化学技術戦略推進機構

齋藤 拓* 東京農工大学工学部

高西慶次郎 東レ(株)

機能材料研究所

野島修一 東京工業大学大学院

理工学研究科

林 真弓*

原口和敏*

東 信行*

前田瑞夫*

松本章一

山元公寿

米澤 徹

支部委員

門出健次* 北海道大学大学院理学研究科

米竹孝一郎* 山形大学工学部

竹市 力* 豊橋技術科学大学物質工学系

今栄一郎* 北陸先端科学技術大学院大学

塚原安久* 京都工芸繊維大学工学部

彦坂正道* 広島大学総合科学部

櫻井和朗* 北九州市立大学国際環境学部

編集企画が先行しておりますので、2月号までは前委員も掲載いたします。

委員長

中西八郎

東北大学

多元物質科学研究所

副委員長

岡畑恵雄

東京工業大学大学院

生命理工学研究科

沼田俊一

日立化成工業(株)

総合研究所素材開発センター

委員

伊藤耕三

東京大学大学院

新領域創成科学研究科

大庭直樹

NTTフォトリソノクス研究所

複合光デバイス研究部

奥崎秀典

山梨大学大学院

医学工学研究部

Olaf Karthaus

千歳科学技術大学

光科学部

功刀 滋

京都工芸繊維大学

栗原英志

化学技術戦略推進機構

竹中憲彦

BASFジャパン(株)

研究開発室

長尾勇志

昭和電工(株)

研究開発センター(川崎)

横澤 勉

神奈川大学工学部

支部委員

門出健次 北海道大学大学院理学研究科

大石好行 岩手大学工学部

稲井嘉人 名古屋工業大学大学院

工学研究科

櫻井謙資 福井大学工学部

東 信行 同志社大学工学部

田中 均 徳島大学工学部

高原 淳 九州大学先端物質化学研究所

発行—社団法人 高分子学会 発行人—牛島敏明 2004年10月1日発行 頒価—2,000円(本体1,905円) 会員配布

©高分子学会2004 The Society of Polymer Science, Japan 本誌掲載の論文・記事の無断転載を禁じます。

[104-0042] 東京都中央区入船3-10-9 新富町東急ビル 振替00110-6-111688

☎03-5540-3772(編集直通) FAX 03-5540-3737 URL: <http://www.spsj.or.jp/>

印刷所—国際文献印刷社

本誌は再生紙を使用しています

メタロセン触媒を用いたプロピレンランダム共重合体の開発

粘土鉱物を担体兼助触媒とする、独自の触媒技術を用い、メタロセン触媒によるランダムコポリマーとしては世界ではじめてとなる“WINTEC”を実用化した。WINTECは従来のチーグラ・ナッタ触媒によるランダムコポリマーに比べて優れた材料物性バランスを発現するだけでなく、ポリエチレン系樹脂との接着性に優れたり、空冷インフレーション成形法を適用しても十分な透明性を発現するなど従来のランダムコポリマーにないユニークな特性を有する。

金 井 玄

1. はじめに

メタロセン触媒はポリオレフィンの新しい重合触媒として注目され、ポリエチレン(PE)やエラストマーではすでにメタロセン触媒を用いた製品が広く使われている。

ポリプロピレン(PP)においても、従来のZiegler-Natta触媒(以下ZN触媒)のPPに比べよく制御された分子構造をもつことから、次世代のPPとしての高い材料性能を期待されており、各社が実用化の研究開発を精力的に進めてきた。しかし、商業的には、ホモPPが限定された分野向けに生産されるにとどまっていた。この原因は、ランダムコポリマー(以下RCP)のような共重合体の製造に際して、触媒活性が低い、触媒コストが高い、分子量が上がりにくいなどの課題が解決できなかったことによる。

日本ポリプロ(株)は、粘土鉱物を担体兼助触媒とする、独自のメタロセン触媒技術を開発し、さらには、この触媒系をRCP用に最適化することでこれらの課題を解決し、メタロセン触媒によるイソタクチックなプロピレン-エチレンランダムコポリマー(以下M-RCP)の工業化に世界ではじめて成功した¹⁾。このM-RCPは“WINTEC”の商標で販売している。

本稿では独自メタロセン触媒技術と“WINTEC”のポリマー構造と材料特性について概説する。

2. 独自メタロセン触媒開発

2.1 粘土鉱物担持メタロセン触媒

従来よりメタロセン錯体を活性化させる助触媒としては、マチルチルペンタメチル(MAO)がよく知られているが、MAOは高価であったり、発火性があったり、貯蔵安定性に劣るなどの問題がある。また、現存するPP製造プロセスに適用するには錯体や助触媒の担持が必須である。そこで、これらの課題を解決するために、代替物質を鋭意検討した結果、一部の粘土鉱物がメタロセン錯体の助触媒として機能することを見いだした²⁾。さらに、この粘土鉱物に化学処理を施すと非常に高い触媒活性が得られることがわかった。粘土鉱物は安価かつ安全性に優れており、さらには担体としても機能するため別途担体を用意する必要がなく、工業的な利用に適している。

また、粘土鉱物はPPの製造触媒のみならず、ポリエチレンやポリスチレン用のメタロセン触媒の助触媒としても有用である。さらに、post-metalloceneと呼ばれる有機金属錯体を活性化することも可能であり、広い分野での利用が期待できる技術である。

2.2 RCP用触媒への最適化

メタロセン触媒技術によるイソタクチックPPの工業化に際し、まずRCPを選択した理由は、メタロセン触媒の特徴である良好な共重合性や狭い組成分布を活かすもっとも適した分野はRCPであり、とくに、シーラント分野で大きな需要があるが、従来のZN触媒では製造が困難な超低融点RCPの製造に好適であると考えたためである。この超低融点RCPを工業的に生産するためには、上述のメタロセン触媒を用いても、エチレン共重合時の分子量低下と、重合プロセス各所への重合粒子の付着という課題を克服する必要があった。



KANAI, Gen 日本ポリプロ(株)第2材料技術センター(510-0848 四日市市東邦町1)・副主任研究員。1994年北海道大学大学院工学研究科修士課程修了。専門はポリプロピレン材料開発。

Development of Metallocene-based Propylene-Ethylene

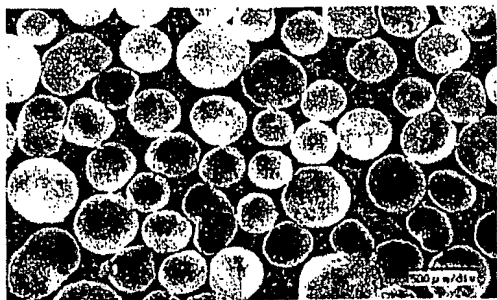


図1 商業プラントで製造した重合粒子 ($T_m=125^\circ\text{C}$)

従来より知られているメタロセン触媒系ではエチレンとの共重合を行うと分子量低下をひき起こすことが一般的であった。この課題の解決はメタロセン錯体の配位子設計により、エチレン挿入後のプロピレンモノマーへの連鎖移動反応における遷移状態の形成を立体的に阻害することで連鎖移動反応を制御し、エチレンの導入とともに分子量が増大する触媒系をつくりあげた。

また、重合プロセス各所への重合粒子の付着や粒子どうしの凝集によるライン閉塞などの問題に対しても、粘土鉱物の化学処理工程の見直し、粘土の造粒工程の見直し、粘土鉱物への錯体の担持方法の改良により解決に至った。図1に商業プラントで生産した重合粒子を示す。まったく凝集のない高かさ密度をもつ粒子が得られていることがわかる。本触媒は、ほとんど設備の改造なしに商業プラントへの導入が可能な触媒となり、超低融点 RCP の工業化を可能にした。

3. メタロセンランダムコポリマーの構造的特徴³⁾

3.1 1次構造

メタロセン触媒特有の活性点の均質さから、M-RCP の1次構造は従来の ZN 触媒製 RCP (以下 ZN-RCP) とは異なった特徴を有する。

おもな特徴は、①組成分布が狭い、②低規則性成分が少ない、③分子量分布が狭い、の3点に集約できる。

図2にM-RCPとZN-RCPのCFC (Cross Fractionation Chromatograph) 測定結果を示す。従来のZN触媒では活性点が不均一なため、組成分布が広くなりやすく、その影響は材料品質のみならずポリマーの生産性自体にも大きな影響を与える。すなわちモノマー含量を上げて融点を下げていくと、低規則性成分が増加して安定生産が困難となり、低融点化には限界があった。また、これら成分は成形加工時のトラブルや、製品品質低下の原因となることが多かった。組成分布が狭く低規則性成分が少ないという特徴は、とくに包装材料市場からの大きな要求にもかかわらず、これまで工業的に困難であった超低融点かつクリーンなRCPの製造を可能にした。また後に述べるように均質な高次構造の形成に寄与し、数々の優れた材料性能を発

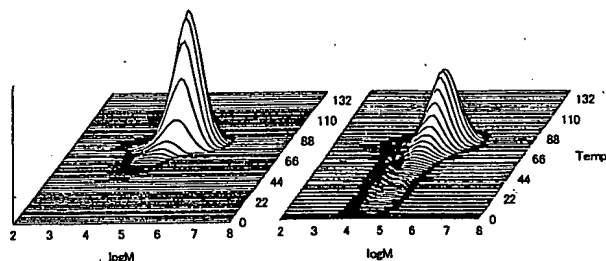


図2 CFC 測定結果 (左 M-RCP, 右 ZN-RCP)

現させる基となる。

3.2 高次構造

M-RCP は、その均質な1次構造に由来した特徴ある高次構造を形成する。おもな特徴として①低融点かつ高結晶化度、②微細かつ均質な高次構造、の2点があげられる。

図3に融解ピーク温度と密度の関係を示す。ZN-RCPに比べ、融点見合いの結晶化度が高い理由は、M-RCPの組成の均質性に由来する。第一にアタクチック成分が少ないため、第二に分子量分布が狭いため高分子量成分による結晶化阻害を受けにくいためと考えられる。

図4は等温下での結晶化状態を光学顕微鏡にて観察したものである。ZN-RCPが結晶化初期の段階で少数の核が生成し、長い時間をかけ徐々に核が成長し結果として大きな球晶を生成するのに対し、M-RCPはあるタイミングで多数の核が一斉に発生する。そして結晶核間の距離が小さいため小さな均一なサイズの球晶を形成する。

これらの特性からは剛性が高く、なおかつ高い透明性を有する成形体を得られることが期待できる。

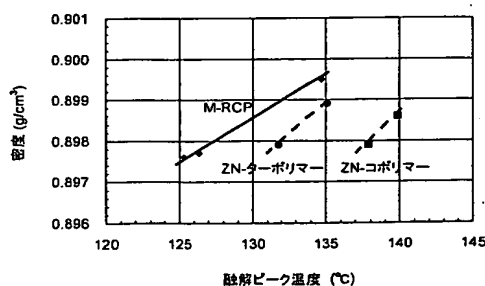


図3 融解ピーク温度と密度の関係

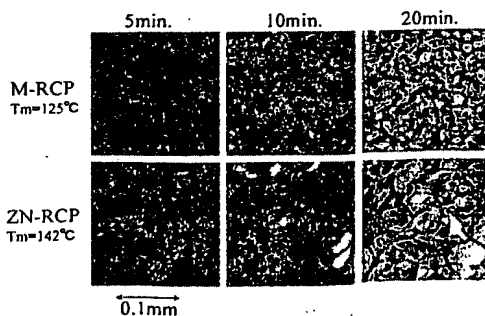


図4 等温結晶化時の球晶成長状態
結晶化条件: 融解ピーク温度 -20°C

4. メタロセンランダムコポリマーの材料特性

これまで述べてきたように M-RCP は従来型 ZN-RCP とは異なった構造的特徴を有しており、それに起因してさまざまな従来にない優れた材料特性を発現する。

4.1 シーラントとして

シーラントフィルム分野は筆者らが開発当初にまず想定した用途であり、市場の要求に合致したものとなっている。第一に低融点化が可能ゆえにヒートシール加工の生産性が向上し、第二に高剛性ゆえにフィルムの薄肉化が可能となる。また図5に示すとおり従来の ZN-RCP に比べ各種溶剤に対する耐抽出性に優れるクリーンな材料であり、さらには図6に示すとおり高透明といった性能も付与でき、シーラントフィルムに求められる性能を高いレベルでバランスよく発現している。

4.2 好適な分野例

M-RCP の独特の構造的特徴が活かされる用途はもちろんシーラント分野にとどまらない。組成分布が狭く、分子量分布の狭い M-RCP はフィルム一般に対する適性がきわめて高い。たとえばフィルム表面に存在する低規則性成分が少ないため、ロール状態で保管されているフィルムが固着してしまう「ブロッキング」と呼ばれる現象に対する耐性が高い。また、分子量分布が狭いため T ダイ成形時に引取り速度を高速にしても製膜安定性が損なわれず、フィルム自体の生産性の向上にも寄与する。さらに、優れた耐抽出性は食品、医療分野への適性を示しており、透明かつ高

剛性であるので透明容器分野への適用も好適である。

もともと分子量分布の狭い M-RCP は、繊維・不織布の分野では従来の ZN 触媒製 PP では一般に行われている過酸化処理によるレオロジー制御なしでも優れた成形性を示す。過酸化物の残渣や分子切断により生成する低分子量成分に起因する成形時の発煙などが抑えられ操業に優れる。加えて低融点の M-RCP は複合繊維の鞘用材料に適しており、フィルム同様にエンボス加工温度、ヒートシール温度の低下が可能である。筆者らの M-RCP は低融点かつ高分子量化が可能であるため、収縮フィルム用途としても好適である。低融点を活かし低温での延伸が可能のため、優れた加熱収縮特性を発現する。

ところで、M-RCP を含め一般に PP と PE は熱融着しにくい、PE 樹脂としてメタロセン触媒により重合されたものを使用した場合、ZN-RCP に比べて M-RCP のほうが PE との熱融着性が優れる傾向が明らかとなった。このメカニズムについては十分検討していないが、メタロセン触媒製樹脂どうしであるため接着界面に存在する低分子量成分や低規則性成分がきわめて少なく、結果として強固な分子鎖のからみ合いを構築しやすくなるのが一因ではないかと考えられる⁴⁾。この特性を活かし、従来層間強度が不十分であったため実施例の少なかった共押出しによる PP と PE の積層や、接着剤を使用しない PP フィルムへの PE の押出ラミネートが可能となった。

さらに、透明性が悪化するためこれまで PP のフィルム成形法としては実施されてこなかった空冷インフレーション成形法によるフィルム成形でも高い透明性を発現することが見いだされている。本法は PE フィルムの安価な成形法として広く普及している方法であり、PP フィルムの生産機会が飛躍的に広がるものと期待される。

5. おわりに

独自の触媒技術により、世界ではじめてメタロセン触媒による RCP の工業化に成功した。

M-RCP はその特徴的な構造により従来の ZN-RCP では達成し得なかった優れた材料特性を発現する。開発当初に意図した超低融点 RCP という枠にとどまらず、まったく新しい領域を切り拓くポリプロピレン材料として今後の発展が期待される。

文 献

- 1) Y. Suga, et al.: 高分子論文集, 59, 178 (2002)
- 2) T. Suzuki, et al.: Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38(1), 207 (1997)
- 3) 金井 玄: 第11回ポリマー材料フォーラム要旨集, p. 89 (2002)
- 4) K. A. Chaffin, et al.: Science, 288, 2187 (2000)

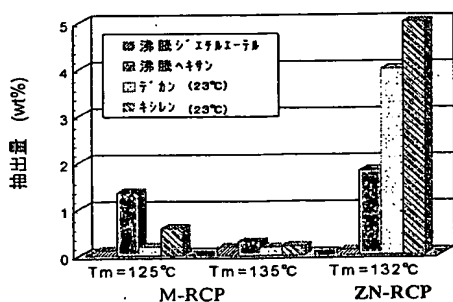


図5 各種溶剤に対する抽出量

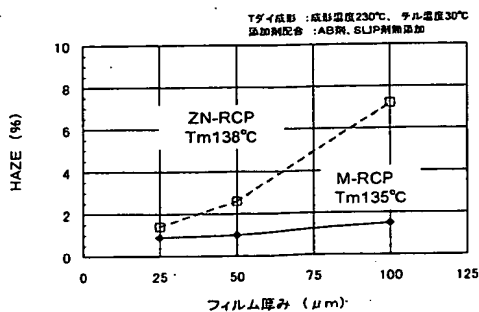


図6 ヘイズ (透明性) の厚み依存性

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.